Aus der
Physiologisch-chemischen Anstalt der Universität Basel
(Direktor: Prof. Dr. Spiro)

Oligodynamische Wirkung von fein strukturiertem Silber

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

Doktorwürde der Zahnheilkunde

der hohen medizinischen Fakultät der Universität
BASEL

vorgelegt von

Hugo Grieder, Zahnarzt
von Rünenberg (Baselland)

Bülach 1929
August Meier-Weiss

Aus der
Physiologisch-chemischen Anstalt der Universität Basel
(Direktor: Prof. Dr. Spiro)

Oligodynamische Wirkung von fein strukturiertem Silber

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

Doktorwürde der Zahnheilkunde

der hohen medizinischen Fakultät der Universität
BASEL

vorgelegt von

Hugo Grieder, Zahnarzt
von Rünenberg (Baselland)

Bülach 1929
August Meier-Welss

Von der medizinischen Fakultät Basel genehmigt auf Antrag von Professor Dr. Spiro.

Basel, den 1. Juli 1929.

Brückner, d. Zt. Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Es hat vor etwa einem halben Jahrhundert nicht geringes Aufsehen erregt, als aus dem Nachlass des grossen Schweizer Botanikers Naegeli von seinem Schüler und Landsmann S. Schwendener Beobachtungen veröffentlicht wurden, welche zeigten, dass kleinste Spuren von Metall, die sich in Wasser nicht lösen, doch dem Wasser ganz bestimmte Eigenschaften verleihen können. Hauptsächlich an Zellen von Spirogyra wies Naegeli dies nach und er konnte z. B. zeigen, dass Kupfer Veränderungen im Protoplasma hervorruft, die von denen wesentlich verschieden sind, wie sie nach Zufuhr erheblicher Mengen von Kupfersalzen entstehen. Diese Versuche sind vielfach nachgeprüft und man kann wohl sagen, im wesentlichen fast ausnahmslos bestätigt worden. So sehr man aber auch über die Tatsächlichkeit der Experimente in Uebereinstimmung war, so wenig war man dies in Bezug auf die Erklärung. Nach dem alten Satz: corpora non agunt nisi soluta war von den Metallen, als in Wasser unlöslichen Körpern, überhaupt keine Wirkung anzunehmen, am wenigsten aber eine so ausgesprochene Giftigkeit. Das hat auch dazu geführt, dass man etwas Rätselhaftes hinter den Erscheinungen annahm, d. h. glaubte, sie in anderer Weise erklären zu können, als das bei chemisch-pharmakologischen Versuchen üblich ist.

Der Standpunkt zu diesen Fragen hat sich aber in dem letzten halben Jahrhundert ja doch sehr wesentlich geändert: zunächst mal wissen wir, dass die Metalle nicht nur nicht unlöslich sind, sondern sich in Wasser sogar in ziemlich beträchtlicher Menge lösen, und dass diese Löslichkeit ferner von begleitenden Faktoren, Lösungsgenossen usw. abhängig ist, ja wir verfügen sogar seit etwa zehn Jahren über Methoden, um die kleinen in Betracht kommenden Mengen gut zu bestimmen. Wir können heute die Hundertstel Milligramm mit beinahe derselben Sicherheit festlegen wie früher die Milligramme.

Und dazu kommt noch ein zweites. Mochte es Naegeli noch sehr unwahrscheinlich sein, dass die Spuren des Metalles, die eventuell in Lösung gegangen sein konnten, noch eine Wirkung haben, so kennen wir seither ausserordentlich viel Substanzen, und zwar gerade solche von hoher biologischer Dignität, die noch in Spuren, man kann beinahe sagen, in weniger noch als Spuren wirksam sind. Das hat man wohl zuerst für das Adrenalin nachgewiesen. Aus neuerer Zeit möchte ich aber anführen, dass z. B. bei dem Follikelhormon von Zondek eine Wirksamkeit noch bestimmt werden konnte für 0,003 Gamma und für das Thyroxin von Ahlgreen sogar für solche Verdünnungen von 10^{-17}.

Damit hat die Lehre von der oligodynamischen Metallwirkung eigentlich ihre Rätselhaftigkeit fast vollkommen eingebüsst und sie verdient umsomehr eine Berücksichtigung unter praktischen Gesichtspunkten, insofern als wir ja dauernd mit den Metallen in Berührung kommen, denen eine oligodynamische Wirkung zugeschrieben wird, und deswegen die Kenntnis dieser Wirkung eine gewisse praktische Bedeutung hat.

Speziell aus diesem Grunde hat die Frage der Silberwirkung auch für den Zahnarzt ein besonderes Interesse, da wir ja vielfach das Silber für Zahnfüllungen verwenden, und so habe ich denn die folgenden Versuche angestellt, um einige Beiträge für die Wirkungsweise von Silber zu liefern, zumal mir durch die Freundlichkeit von Herrn Dr. G. A. Krause in München ein Silberpräparat zur Verfügung stand, von dem Frl. Dr. Egg mit einer von ihr ausgearbeiteten Methode festgestellt hat, dass damit bis zu 400 Gamma pro Liter in Lösung gehen.

Adsorptions-Versuche.

Bei der grossen Porosität des Schwammsilbers und bei seiner ausgesprochenen Katalasefähigkeit war es interessant, die Adsorptionsfähigkeit des Silbers kennen zu lernen. Diese Katalasefähigkeit geht ja in vielen Fällen (z. B. bei Kohle) mit der Dispersität des Materials parallel.

a. Mit Farbstoff.

Für die Versuche wurde eine Lösung von 1 : 1000 Methylenblau verwendet und mit verschiedenen adsorbierenden Stoffen 1 bis 2 Stunden geschüttelt, zentrifugiert und die Farbstoffkonzentration der klaren Lösung im Kolorimeter bestimmt. Die Adsorptionsfähigkeit des Schwammsilbers ist im Vergleich mit der Adsorptionsfähigkeit der Kohle gering.

1. Testlösung = Methylenblau 1 : 25000.

Stand der Testlösung 10 Teilstriche. 0,1 g Schwammsilber mit 20 ccm Methylenblaulösung (1 : 1000) 1 Stunde geschüttelt und verdünnt auf 1 : 25000.

Stand der Testlösung 12,1.

Farbstoffabnahme durch die Adsorption auf

$$X = \frac{10 \cdot 100}{12{,}1} = 82{,}6\ \%$$

Adsorbierter Farbstoff = 17,4 %.

2. 0,1 g Kohle mit 20 ccm Methylenblaulösung (1 : 1000) 1 Stunde geschüttelt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde gegen eine Methylenblaulösung von 1 : 750000 kolorimetriert.

Farbstoffabnahme durch die Adsorption auf

$$X = \frac{20 \cdot 100}{24{,}2 \cdot 750} = 1{,}1\ \%$$

Adsorbierter Farbstoff = 98,9 %.

3. Drei mit Silber imprägnierte Tonkugeln in 20 ccm Methylenblaulösung (1 : 1000) 2 Stunden geschüttelt, weiter verdünnt auf 1 : 25 und kolorimetriert gegen eine Methylenblaulösung von 1 : 25000.

Farbstoffabnahme durch die Adsorption auf

$$X = \frac{10 \cdot 100}{15,5} = 64,5\ \%$$

Adsorbierter Farbstoff = 35,5 %.

4. Drei Tonkugeln mit 20 ccm Methylenblaulösung (1 : 1000) 1 Stunde geschüttelt, weiter verdünnt auf 1 : 25 Tausend und kolorimetriert gegen eine Methylenblaulösung von 1 : 25000.

Farbstoffabnahme durch die Adsorption auf

$$X = \frac{10 \cdot 100}{23,2} = 43,1\ \%$$

Adsorbierter Farbstoff = 56,9 %.

Im Vergleich mit Kohle kommt dem Schwammsilber bei dieser Farbstoffadsorption keine besonders grosse Adsorptionsfähigkeit zu.

In gleicher Weise wie für Methylenblau wurde die Adsorptionsfähigkeit von Schwammsilber sowie von Silberimprägnierten Tonkugeln gegenüber Phenol festgestellt. Die phenolige Lösung wurde mit dem Schwammsilber resp. den Silbertonkugeln 1—2 Stunden geschüttelt und das Phenol vor und nach dem Schütteln nach der Methode von Koppeschar bestimmt. Die Methode beruht darauf, dass das Phenol mit einer überschüssigen Brommenge von bekanntem Gehalt als Tribromphenol gefällt wird und dann das überschüssige Brom nach Zugabe von Kaliumjodid in dem ausgeschiedenen Jod mit Thiosulfat zurücktitriert wird. Wegen der Flüchtigkeit des Broms wird nicht wässrige Bromlösung zugesetzt, sondern das Brom aus einer Kaliumbromatbromidlösung durch Ansäuern freigemacht.

Versuchsergebnisse:

Gearbeitet wurde mit einer 0,06 n Kaliumjodatlösung, einer n/10 Na-thiosulfatlösung mit dem Faktor 0,931 und mit einer n/10 Bromatbromidlösung mit dem Faktor 0,972.

b. Mit Phenol.

Bestimmung des Phenolgehaltes der Ausgangslösung:

Titration des Bromidbromates	= 5,23
Titration des Phenols	2,5
Differenz	2,73

2,73 · 0,93 (Faktor der n/10 Natriumthiosulfatlösung) · 1,5675 = 3,979 mgr Phenol.

1. Phenol und 0,1 g Schwammsilber:
Titration = 3,12.
5,23
— 3,12
2,11 · 0,93 · 1,5675 = 3,075 mgr Phenol.
Adsorbiertes Phenol = 3,979
— 3,075
0,904 mgr Phenol = 22,696%.

2. Phenol und eine Tonkugel:
Titration = 3,53.
5,23
— 3,53
1,70 · 0,93 · 1,5675 = 2,478 mgr Phenol.
Adsorbiertes Phenol = 3,979
— 2,478
1,501 mgr Phenol = 37,735%.

3. Phenol und eine mit Silber imprägnierte Tonkugel:
Titration = 2,63.
5,23
— 2,63
2,60 · 0,93 · 1,5675 = 3,790 mgr Phenol.
Adsorbiertes Phenol = 3,979
— 3,790
0,189 mgr Phenol = 4,762%.

4. Phenol und 0,1 g Kohle:
Titration = 3,16.
5,23
— 3,16
2,07 · 0,93 · 1,5675 = 3,0019 mgr Phenol.
Adsorbiertes Phenol = 3,979
— 3,0019
0,977 mgr Phenol = 24,574%.

	Methylenblau prozentual d. Menge	Phenol prozentual d. Menge
1. Schwammsilber	17,4 %	22,7 %
2. Silber imprägn. Tonkugeln	35,5 %	4,8 %
3. Tonkugeln	56,9 %	37,7 %
4. Tierkohle	98,9 %	24,6 %

Aus den Adsorptionsversuchen, die oben tabellarisch zusammengestellt sind, ergibt sich, dass dem Schwammsilber sowohl gegenüber Methylenblau als gegenüber Phenol ein ausgeprägtes Adsorptionsvermögen zukommt, das in der Grössenordnung desjenigen von Tierkohle liegt, dass jedoch das im Ton imprägnierte Silber keinerlei spezifische Adsorptionsfähigkeit aufweist, im Gegenteil die der Tonkugeln an sich bedeutend herabsetzt.

Katalase-Versuche.

Es wurde die Katalasewirkung des Silbers an mit Silber imprägnierten Tonkugeln geprüft mit verschiedenen Zusätzen. Dabei wurde in der Weise verfahren, dass je eine mit Silber imprägnierte Tonkugel mit ca. 1 % Wasserstoffsuperoxyd überschichtet wurde und die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes durch stündliche Entnahme von 1 ccm der Lösung und Titration mit n/10 Kaliumpermanganat bestimmt wurde.

a. **Imprägnierte Tonkugel und Wasserstoffsuperoxyd:**
Titrierung des Permanganates: 5,2 ccm = 1 ccm H_2O_2.
Gewicht der imprägnierten Tonkugel = 0,47 g.

1. Beobachtung nach einer Stunde:
Imprägnierte Tonkugel und 23,4 ccm H_2O_2 (1 %).
Titrierung 4,8, Differenz = 5,2 — 4,8 = 0,4.
Prozentuale Zersetzung:
$(0{,}4 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 7{,}692\ \%$.

Beobachtung nach 3 Stunden:
Titrierung = 4,2 %.
Prozentuale Zersetzung:
$(0{,}6 \cdot 21{,}7 + 0{,}4 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 18{,}392\ \%$.

Beobachtung nach 5 Stunden:
Titrierung 3,8.
Prozentuale Zersetzung:
$(0{,}4 \cdot 19{,}0 + 0{,}6 \cdot 21{,}7 + 0{,}4 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 24{,}638\ \%$.

Beobachtung nach 22 Stunden:
Titrierung = 2,7.
Prozentuale Zersetzung:
$(1{,}1 \cdot 17{,}0 + 0{,}4 \cdot 19{,}0 + 0{,}6 \cdot 21{,}7 + 0{,}4 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 40{,}006\ \%$.

b. Zusatz von KCN.

Da die katalytischen und fermentativen Eigenschaften (hauptsächlich die Oxydasewirkung) durch Cyankali geschwächt oder aufgehoben werden, sollte im folgenden der Einfluss von Cyankali auf die Katalasewirkung des Silbers untersucht werden.

Tonkugel und 23,4 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 0,3 ccm KCN (1 n):

Beobachtung nach einer Stunde:
Titrierung = 4,4.
Prozentuale Zersetzung:
$(0{,}8 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 15{,}384\ \%$.

Beobachtung nach 3 Stunden:
Titrierung: 3,8.
Prozentuale Zersetzung:
$(0{,}6 \cdot 21{,}7 + 0{,}8 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 26{,}084\ \%$.
Die Kugel ist bräunlich verfärbt.

Beobachtung nach 5 Stunden:
Titrierung: 3,0.
Prozentuale Zersetzung:
$(0{,}8 \cdot 19{,}0 + 0{,}6 \cdot 21{,}7 + 0{,}8 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 38{,}576\ \%$.
Die Kugel ist bläulich verfärbt.

Beobachtung nach 22 Stunden:
Titrierung 0,9.
Prozentuale Zersetzung:
$(2{,}1 \cdot 17{,}0 + 0{,}8 \cdot 19{,}0 + 0{,}6 \cdot 21{,}7 + 0{,}8 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 67{,}965\ \%$.

Aus obigen Versuchen ergibt sich, dass der Zusatz von KCN nicht nur nicht hemmend, sondern sogar fördernd auf die katalytischen Fähigkeiten der Silbertonkugel wirkt. Dass diese Förderung aber nicht dem Cyanion zukommt, sondern durch die durch das KCN bewirkte alkalische Reaktion hervorgerufen wurde, geht aus dem folgenden Versuch mit einem Zusatz von NaOH hervor.

c. Zusatz von NaOH.

Tonkugel und 23,4 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 0,3 ccm NaOH (1 n):

Beobachtung nach einer Stunde:
Titrierung: 4,1.
Prozentuale Zersetzung:
$(1{,}1 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 21{,}153\ \%$.

Beobachtung nach 3 Stunden:
Titrierung: 2,8.
Prozentuale Zersetzung:
$(1{,}3 \cdot 21{,}7 + 1{,}1 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 44{,}337\ \%$.

Beobachtung nach 5 Stunden:
Titrierung: 1,6.
Prozentuale Zersetzung:
$(1{,}2 \cdot 19{,}0 + 1{,}3 \cdot 21{,}7 + 1{,}1 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 63{,}075\ \%$.

Beobachtung nach 22 Stunden:
Titrierung: 0.
Prozentuale Zersetzung:
$(1{,}6 \cdot 17{,}0 + 1{,}2 \cdot 19{,}0 + 1{,}3 \cdot 21{,}7 + 1{,}1 \cdot 23{,}4) : (23{,}4 \cdot 5{,}2) = X : 100 = 85{,}429\ \%$.

Nach dieser Zeit ist die Kugel braun verfärbt.

d. Zusatz von NaCNS.

Bei Rhodannatrium ist eine deutliche Hemmung der Katalasewirkung zu beobachten. Da das Rhodan durch Wasserstoffsupperoxyd in Gegenwart von Silber wie auch von Eisen zerstört wird, bleibt es unentschieden, ob diese Hemmung durch das Rhodanion oder durch Oxydationsprodukte des Rhodans hervorgerufen wird.

Tonkugel und 23,4 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 0,3 ccm NaCNS (1 n):

Beobachtung nach einer Stunde:
Titrierung: 4,6.
Prozentuale Zersetzung:
$23{,}4 \cdot 0{,}6 : a - b = X : 100 = 11{,}622\ \%$.
$a = (23{,}4 \cdot 5{,}2);\ b = \frac{4{,}6}{5{,}2}$

Beobachtung nach 3 Stunden:
Titrierung: 4,6.
Prozentuale Zersetzung: 11,622 %.
Die Kugel ist braun.

Beobachtung nach 5 Stunden:
Titrierung: 4,4.
Prozentuale Zersetzung: 15,492 %.

Beobachtung nach 22 Stunden:
Titrierung: 3,2.
Prozentuale Zersetzung: 38,676 %.
Die Kugel ist graublau.

Erschöpfbarkeit.

Im folgenden sollte untersucht werden, inwieweit die Katalasewirkung in dem Silber-Tonpräparat erschöpfbar ist. Zu diesem Zwecke wurde ein und dieselbe Tonkugel zu verschiedenen Malen mit 1 % Wasserstoffsuperoxyd übergossen und die Zersetzung durch Titration alle 15 Minuten verfolgt. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind nicht völlig eindeutig, während in einer Reihe keine Erschöpfbarkeit nachgewiesen werden konnte, ergab sich bei einem andern Silberpräparat eine wenn auch geringe Erschöpfbarkeit.

Eine 1 % Lösung von 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd wird je eine Stunde der Einwirkung einer imprägnierten Tonkugel belassen. Während dieser Stunde wird alle 15 Minuten titriert.

Bei der ersten Lösung:

(Verbrauch an ccm n/10 $KMnO_4$).

Nach 15 Minuten: 3,6
„ 30 „ 3,4
„ 45 „ 3,1
„ 60 „ 3,0

Bei der zweiten Lösung:

Nach 15 Minuten: 3,8
„ 30 „ 3,6
„ 45 „ 3,3
„ 60 „ 3,2

Bei der dritten Lösung:

Nach 15 Minuten: 3,6
„ 30 „ 3,5
„ 45 „ 3,5
„ 60 „ 3,2

Bei der vierten Lösung:

Nach 15 Minuten: 3,7
„ 30 „ 3,6
„ 45 „ 3,5
„ 60 „ 3,3

Bei der fünften Lösung:

Nach 15 Minuten: 3,6
„ 30 „ 3,6
„ 45 „ 3,6
„ 60 „ 3,4

Die restierenden Lösungen werden auf Silber geprüft. Dabei zeigt sich, dass fast in jeder Lösung Silber gelöst ist. Die Lösungen zeigen nach Versetzung mit je 3 Tropfen Schwefelammonium Färbungen, die punkto Intensität Silbernitratlösungen von $^1/_{1300}$ n bis $^1/_{1500}$ n entsprechen.

Positiver Erschöpfbarkeitsversuch:

Für den Versuch wird eine mit 10% Silber imprägnierte Tonkugel (0,95 g) verwendet. Sie wird in beliebigen Zeiträumen in je 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd (1 %) je eine Stunde lang gelegt und alle Viertelstunden titriert.

Bei der ersten Lösung:

Titration des Wasserstoffsuperoxyds 4.1 (ccm n 10 $KMnO_4$).

Nach 15 Minuten 3,7 = 9,349 %
„ 30 „ 2,8 = 28,048 %
„ 45 „ 2,6 = 31,341 %
„ 60 „ 2,2 = 36,178 %

Bei der zweiten Lösung:

Nach 15 Minuten 3,2 = 21,951 %
„ 30 „ 3,1 = 23,983 %
„ 45 „ 2,9 = 27,235 %
„ 60 „ 2,7 = 29,674 %

Bei der dritten Lösung:

Nach 15 Minuten 3,3 = 19.512 %
„ 30 „ 3,0 = 25,609 %
„ 45 „ 3,0 = 25,609 %
„ 60 „ 2,8 = 28,048 %

Bei der vierten Lösung:

Titration des Wasserstoffsuperoxyds 3,5.

Nach 15 Minuten 3,0 = 14,285 %
„ 30 „ 3,0 = 14,285 %
„ 45 „ 2,7 = 20,0 %
„ 60 „ 2,5 = 22,875 %

Bei der fünften Lösung:

Nach 15 Minuten 3,2 = 9,523 %
„ 30 „ 3,2 = 9,523 %
„ 45 „ 3,0 = 13,333 %
„ 60 „ 2,8 = 16,190 %

Bei der sechsten Lösung:

Titration des Wasserstoffsuperoxyds 2,9.

Nach 15 Minuten 2,9 = 0 %
„ 30 „ 2,9 = 0 %
„ 45 „ 2,7 = 4,597 %
„ 60 „ 2,5 = 8,045 %

Bei der siebten Lösung:

Nach 15 Minuten 2,9 = 0 %
„ 30 „ 2,9 = 0 %
„ 45 „ 2,8 = 2,298 %
„ 60 „ 2,6 = 5,747 %.

Bei dieser Versuchsreihe wird eine deutliche Erschöpfung bemerkt, die jeweils am Ende einer Versuchsreihe, d. h. nach 60 Minuten, besonders augenfällig ist.

Tyrosin-Oxydation durch Schwammsilber.

0,15 g Tyrosin wurden in einem Gemisch von 150 ccm primärem und 150 ccm sekundärem mol/15 Phosphat gelöst, das Gemisch in einen Kolben von etwa 500 ccm gebracht, mit ca. 1 g. Schwammsilber versetzt und 2½ Stunden lang mit einem Wasser gesättigten Luftstrom durchlüftet. Der Tyrosingehalt der Lösung wurde vor und nach der Durchlüftung jodometrisch bestimmt. Diese Bestimmungsmethode beruht darauf, dass Tyrosin durch einen Ueberschuss von Bromatbromid als Dibromtyrosin ausgefällt und das überschüssige Brom nach Zugabe von Kaliumjodid an einer äquivalenten in Freiheit gesetzten Jodmenge durch Titration mit n/50 Natriumthiosulfat bestimmt wird. Das Brom wurde aus einer Bromidbromatlösung durch Ansäuern frei gemacht.

a. Tyrosingehalt vor der Durchlüftung:
10 ccm Tyrosinlösung + 2 ccm Bromidbromatlösung verbrauchen 5,9 ccm n/50 Natriumthiosulfatlösung, 2 ccm Bromidbromatlösung verbrauchen 10,775 n/50 Natriumthiosulfat.

Differenz = 4,875 ccm.

Da 1 ccm n/50 Thiosulfat 0,9055 mg Tyrosin entspricht, enthalten 10 ccm der untersuchten Tyrosinlösung $4{,}875 \cdot 0{,}9055 = 4{,}41$ mg Thyrosin.

b. Tyrosingehalt nach 2½ Stunden der Durchlüftung:
10 ccm mit Silber geschüttelter Tyrosinlösung verbrauchen 8,1 ccm n/50 Natriumthiosulfatlösung. Tyrosingehalt: $(10{,}775 - 8{,}1) \cdot 0{,}9055 = 2{,}42$ mg Tyrosin.

Oxydiert wurde demnach 1,99 mg = 45,1 %.

c. Tyrosingehalt nach 9½ stündiger Durchlüftung:
10 ccm Tyrosinlösung verbrauchen 9,56 ccm n/50 Thiosulfat.

Tyrosingehalt = $(10{,}775 - 9{,}6) \cdot 0{,}9055 = 1{,}05$ mg Tyrosin, oxydiert wurde demnach 3,368 mg Tyrosin = 76,3 %.

Rhodanzersetzung durch Wasserstoffsuperoxyd und Silber.

Eisenchlorid + Rhodankalium + Wasserstoffsuperoxyd (1 %) geben eine Rotfärbung, die nach 30 Minuten verschwindet. Versetzt man aber die entsprechende Menge Kaliumrhodanid mit Wasserstoffsuperoxyd, lässt dies Gemisch für sich 30 Minuten stehen und gibt dann erst Eisenchlorid zu, so erhält man eine intensive Rotfärbung.

Diese Erscheinung ist wohl so zu erklären, dass das Rhodan durch das Wasserstoffsuperoxyd oxydiert worden ist, und zwar geht diese Reaktion nur in Gegenwart von Eisenchlorid vor sich.

Die gleiche peroxydatische Eigenschaft lässt sich auch bei der mit Silber imprägnierten Tonkugel feststellen.

Es wurden

a. Rhodan + Wasserstoffsuperoxyd,

b. Rhodan + Wasserstoffsuperoxyd + Silber-imprägnierte Tonkugel,

c. Rhodan + Wasserstoffsuperoxyd + nicht-imprägnierte Tonkugel

30 Minuten lang stehen gelassen und nach dieser Zeit das Rhodan durch Zugabe von Eisenchlorid nachgewiesen.

a und *c* zeigten eine sehr intensive Rotfärbung, während die Färbung von *b* bedeutend schwächer ist. (Durch den Versuch *c* ist eine allfällige durch die Tonkugeln bedingte Adsorption von Rhodan eliminiert).

Oligodynamische Versuche.

Beobachtungen an Spirogyren: Ein Reagenzglas wurde 8 Tage lang mit Schwammsilber gefüllt stehen gelassen. Das Reagenzglas wurde dann mit Wasser gefüllt, in das Spirogyren gelegt wurden. Sowohl nach 30 Minuten wie nach 48 Stunden konnten an den Spirogyren keine oligodynamischen Schädigungen beobachtet werden. Oligodynamisch unwirksames Leitungswasser (etwa durch langes Verweilen in der Leitung aktiviertes Wasser wurde nicht verwendet, indem das Wasser vor jedem Versuche eine Zeitlang laufen gelassen wurde) wurde mit Schwammsilber geschüttelt und dadurch oligodynamisch wirksam gemacht. Es wurden geschüttelt 100 ccm mit einem Gramm Schwammsilber und folgende Beobachtung gemacht:

Verdünnung	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 8
	Nach 30 Min.	Nach 30 Min.	Nach 30 Min.	Nach 30 Min.
	Fast alle Zellen olig. geschädigt	Viele Zellen geschädigt	Keine Schädigungen	—
	Nach 2 Std.	Nach 2 Std.	Nach 2 Std.	Nach 2 Std.
	Alle Zellen sind geschädigt	Die meisten Zellen geschädigt	Fast keine Schädigung	—
				—

Wird das gleiche Schüttelwasser gekocht, so wird die oligodynamische Wirkung aufgehoben.

Ebenfalls wurden 200 ccm adynamisches Leitungswasser mit 2 Gramm Kupferpulver geschüttelt und dadurch aktiviert. Die Wirkung ist stärker ausgeprägt. Durch Kochen verliert dieses Schüttelwasser allerdings die oligodynamische Wirkung nicht. Die gleichen Versuche wurden jeweils öfters wiederholt und jedesmal die gleichen Resultate gefunden.

Cyankali n/1000 schädigt die Spirogyrenzellen absolut nicht, hebt aber die oligodynamische Wirkung des Silberschüttelwassers auf. Das gleiche Bild zeigt auch n/100 Cyankali, nur dass diese Konzentration die Zellen schädigt. Die Zwischenkonzentrationen zeigen der Konzentration entsprechende Bilder.

Bei mit Kupfer geschütteltem, über Glas destilliertem Wasser ist die oligodynamische Wirkung wenigstens eben-

so stark wie bei Leitungswasser. Auch hier wird durch Kochen die Wirkung nicht aufgehoben, nach 5 Minuten sind sowohl die Zellen im gekochten wie ungekochten Wasser alle zerstört.

Mit Cyankali wird die oligodynamische Wirkung aufgehoben. Die Versuche mit Leitungswasser und mit über Glas destilliertem Wasser wurden parallel gemacht und die Verschiedenheiten jeweils deutlich beobachtet. Zusammenfassend kann von den vorstehenden Versuchen gesagt werden, dass das fein verteilte Silber in Wasser entsprechend der Grösse seiner Oberfläche als Adsorbens dienen kann. Das ist physikalisch ohne weiteres verständlich, da mir sogenanntes Schwammsilber zur Verfügung stand, das besonders viel fein verteilte Poren enthält.

Mit diesem Aufbau hängt vermutlich auch zusammen, dass das von mir benutzte Silberpräparat eine ausgesprochene Katalasewirkung hat, doch kommt mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Teil dieser Katalasewirkung auch den Mengen zu, welche in Lösung gehen.

Im selben Sinn sprechen auch Versuche über Oxydase- und Peroxydasewirkung. Einerseits gelang es, eine Oxydation von Tyrosin durch Schwammsilber zu erzielen und andererseits eine vermehrte Oxydation von Rhodanionen in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd.

Endlich wurden noch einige Versuche über die oligodynamische Wirkung an Spirogyren gemacht, die zeigen, dass das Schwammsilber in geeignet hergestelltem Wasser (die Eignung des Wassers ist jedesmal durch einen Kontrollversuch genau zu kontrollieren) eine ausgesprochen oligodynamische Wirkung hervorruft.